

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/005373 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 73/18

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/007020

(22) Internationales Anmeldedatum:
2. Juli 2003 (02.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 30 477.7 6. Juli 2002 (06.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MUELLEN, Klaus

[DE/DE]; Geisbergstrasse 139, Komarer Hof, 50939 Köln
(DE). KLAPPER, Markus [DE/DE]; Sattlerweg 27,
55128 Mainz (DE). SINIGERSKY, Vesselin [BG/BG];
Bulevard Praga 19, 1463 Sofia (BG). WU, Weicheng
[CN/DE]; Jakob-Steffan-Strasse 39, App. 801-802, 55122
Mainz (DE). UENSAL, Oemer [TR/DE]; Südring 387,
55128 Mainz (DE). BAURMEISTER, Jochen [DE/DE];
Wiesenredder 15a, 24340 Eckernförde (DE).

(74) Anwälte: DÖRR, Klaus usw.; Industriepark Höchst, Geb.
F 821, 65926 Frankfurt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

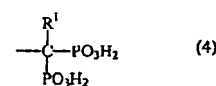
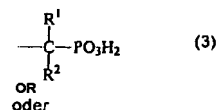
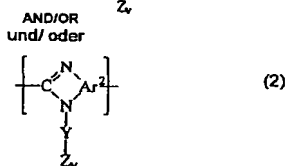
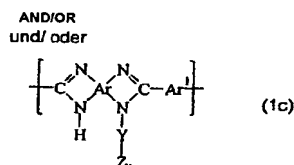
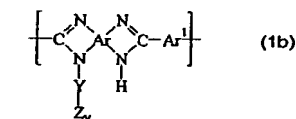
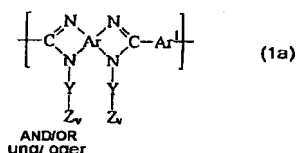
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: FUNCTIONALIZED POLYAZOLES, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: FUNKTIONALISIERTE POLYAZOLE, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE IHRE VER-
WENDUNG



(57) Abstract: The invention relates to functionalized polyazoles containing recurrent imidazole units of general formula (1a) and/or (1b) and/or (1c) and/or (2), in which the radicals Ar, Ar¹ and Ar² represent tetravalent, divalent, or trivalent aromatic or heteroaromatic groups, Y represents a bond or a group comprising 1 to 20 carbon atoms, v represents a whole number between 1 and 10, and Z represents a group of general formula (3) or (4), in which R¹ and R² independently represent a carbon atom or a group comprising 1 to 20 carbon atoms. The inventive functionalized polyazoles are characterized by the fact that the polyazole is soluble in organic solvents. The invention also relates to intermediate products and methods for producing said polyazoles as well as polymer electrolyte membranes and fuel cells containing the inventive polyazoles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Funktionalisierte Polyazole enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel (1a) und/oder (1b) und/oder (1c) und/oder (2), wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind, Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist, v eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist und Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (3) oder (4) ist, worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyazol in organischen Lösungsmitteln löslich ist. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung Zwischenprodukte sowie Verfahren zur Herstellung der Polyazole. Darüber hinaus beschreibt die vorliegende Erfindung Polymer-Elektrolyt-Membranen und Brennstoffzellen, die die erfindungsgemässen Polyazole enthalten.

WO 2004/005373 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

Funktionalisierte Polyazole, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft mit Phosphonsäuregruppen funktionalisierte Polymere auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden können und sich insbesondere zum Einsatz in Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) Brennstoffzellen eignen.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in einer Festphasen-Polymerisation. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschliessend mechanisch zerkleinert. Anschliessend wird das pulverförmige Präpolymer bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. So beschreibt das J. Electrochem. Soc., Band 142, Nr. 7, 1995, S. L121-L123 die Dotierung eines Polybenzimidazols in Phosphorsäure. Hierbei wird die basische Polyazol-Folie mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirkt anschliessend als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet - bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die

Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Aus Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1463-1502 ist ein C₂-Alkyl-phosphoniertes Polybenzimidazol, d.h. ein Polybenzimidazol mit kovalent gebundenen Phosphonsäuregruppen bekannt. Die beobachtete Leitfähigkeit liegt bei 10⁻³ S/cm gemessen als Pressling. Obwohl das beschriebene Polymer eine erhöhte Leitfähigkeit aufweist, ist es zur Bildung von Polymerfolien durch Giessen aus polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) ungeeignet. Das durch Deprotonierung von Polybenzimidazol mit Lithiumhydrid und anschliessender Umsetzung mit 2-Chlorethylphosphonsäure erhaltene Polymer ist gemäss Rikukawa et al. in allen organischen Lösungsmitteln unlöslich und daher für die Herstellung von Polymermembranen mittels klassischer Verfahren nicht geeignet. Dabei gehen die Autoren davon aus, dass dies auf eine Vernetzung des Polymers aufgrund einer Aggregation der Phosphonatgruppen während der Substitutionsreaktion zurückzuführen ist.

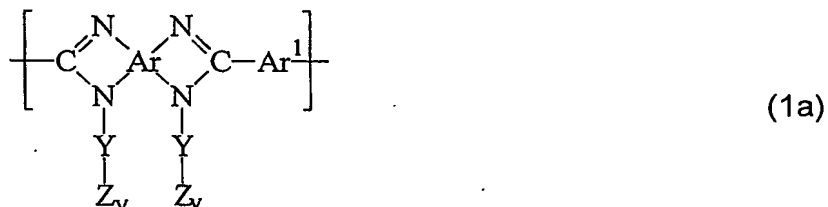
Problematisch an bekannten PEM-Brennstoffzellen ist, dass deren Leistungsfähigkeit mit zunehmender Betriebsdauer abnimmt. Darüber hinaus sollte die Effizienz von Brennstoffzellen im Hinblick auf den Umsatz von Wasserstoff verbessert werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher verbesserte Brennstoffzellen bereitzustellen, die eine höhere Lebensdauer sowie eine höhere Leistungsfähigkeit aufweisen. Darüber hinaus sollte der Wasserstoffumsatz der Brennstoffzelle gesteigert werden.

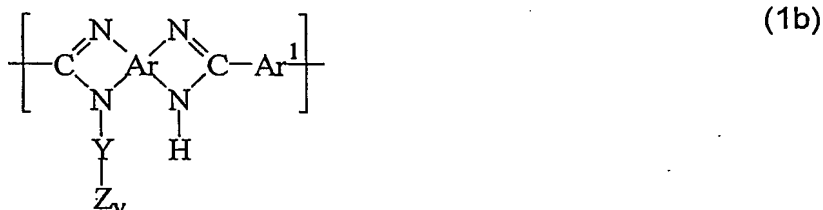
Die Brennstoffzellen sollten insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C eingesetzt werden können und ohne zusätzliche Brenngasbefeuchtung auskommen.

Des Weiteren sollten Ionomere für den Einsatz in Hochtemperaturbrennstoffzellen zur Verfügung gestellt werden, wobei die Ionomere insbesondere für mit Phosphorsäure dotierte Polyazolmembranen geeignet sein sollten.

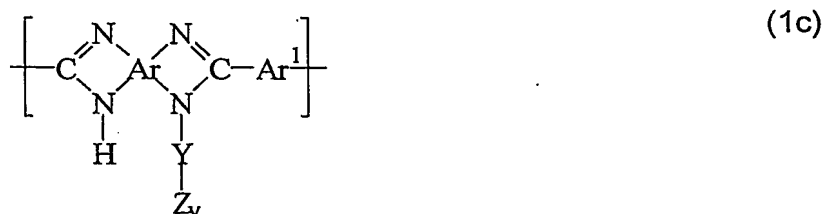
Gelöst werden die zuvor genannten Aufgaben durch in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyazole die wiederkehrende Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (1a), (1b), (1c)



und/oder



und/oder



und/oder der allgemeinen Formel (2)



enthalten,

wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

v stellt die Anzahl der Gruppen Z dar, die an die Gruppe Y geknüpft sind, und ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, und

Z eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



oder der allgemeinen Formel (4)



ist, worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind.

Vorzugsweise stellt die Gruppe Y eine Bindung oder eine Gruppe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen dar.

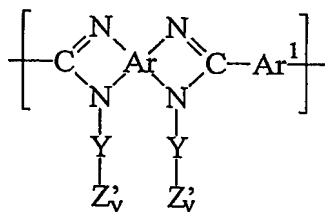
Dies ist für den Fachmann insbesondere deswegen überraschend, weil man bisher aufgrund der Offenbarung von Rikukawa et al. davon ausgehen musste, dass ein derartiges Polymer aufgrund der Aggregation von Phosphonatgruppen in organischen Lösungsmitteln unlöslich ist. Löslich im Sinne der Erfindung bedeutet, dass mindestens 0,1 Gramm des erfindungsgemässen Polymers in 100 Gramm N,N-Dimethylacetamid bei 100°C gelöst werden können.

Üblicherweise stellen Lösungen homogene Mischungen dar, die zur Herstellung von Folien dienen können. Unlösliche Anteile, die gegebenenfalls bei Auflösen auftreten, können auf bekannte Weise abgetrennt werden.

Die erfindungsgemässen Polymeren weisen eine Reihe weiterer Vorteile auf. Insbesondere weisen die Phosphonsäuregruppen-haltigen Polymere eine hohe Leitfähigkeit von mindestens 0,01, insbesondere mindestens 0,02 S/cm bei 120°C auf. Diese Werte werden mit Impedanzspektroskopie bestimmt.

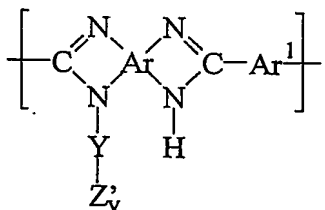
Die Phosphonsäuregruppen-haltigen Polymere sind unter anderem durch die Verseifung von Polyazolen erhältlich, die mit Phosphonsäureestergruppen modifiziert sind. Derartige Polymere stellen wertvolle Zwischenprodukte dar, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Diese funktionalisierten Polyazol enthalten wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



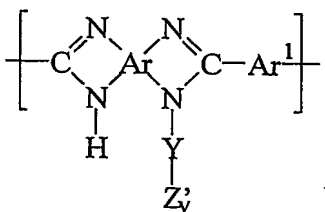
(1a')

und/oder



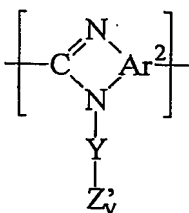
(1b')

und/oder



(1c')

und/oder

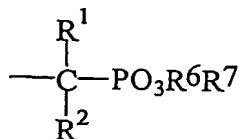


(2')

wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist, v stellt die Anzahl der Gruppen Z dar, die an die Gruppe Y geknüpft sind, und ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 und

Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel



(3')

oder



ist,

worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind und R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind.

Die Reste Ar, Ar1 und Ar2 der zuvor dargelegten Formeln sind vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die ein- oder mehrkernig sein können. Erfindungsgemäss bezeichnen aromatische Gruppen Reste ein oder mehrkerniger aromatischer Verbindungen mit vorzugsweise 6 bis 14, insbesondere 6 bis 12 C-Atomen. Heteroaromatische Gruppen kennzeichnen Arylreste, worin mindestens eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist und/oder mindestens zwei benachbarte CH-Gruppen durch S, NH oder O ersetzt sind. Erfindungsgemäss bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Thiophen, Furan, Pyrrol, Thiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Isoxazol, Pyrazol, 1,3,4-Oxadiazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazol, 1,3,4-Thiadiazol, 1,3,4-Triazol, 2,5-Diphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,5-Triphenyl-1,3,4-triazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,4-Triazol, 1,2,3-Triazol, 1,2,3,4-Tetrazol, Benzo[b]thiophen, Benzo[b]furan, Indol, Benzo[c]thiophen, Benzo[c]furan, Isoindol, Benzoxazol, Benzothiazol, Benzimidazol, Benzisoxazol, Benzisothiazol, Benzopyrazol, Benzothiadiazol, Benzotriazol, Dibenzofuran, Dibenzothiophen, Carbazol, Pyridin, Pyrazin, Pyrimidin, Pyridazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin, 1,2,4,5-Triazin, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Chinazolin, Cinnolin, 1,8-Naphthyridin, 1,5-Naphthyridin, 1,6-Naphthyridin, 1,7-Naphthyridin, Phthalazin, Pyridopyrimidin, Purin, Pteridin oder 4H-Chinolizin, Diphenylether, Anthracen und Phenanthren ab.

Die aromatischen und/oder heteroaromatischen Gruppen können gegebenenfalls substituiert sein. Bevorzugte Substituenten umfassen Halogene, 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppen, Nitro-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Sulfinsäure-, Sulfinsäureester-, Thiol-, Cyanid-, Hydroxygruppen sowie Gruppen der allgemeinen Formel NR^8R^9 und $\text{N}^+\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$, wobei die Reste R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeuten. Dabei

bezeichnet erfindungsgemäss der Ausdruck „Halogen“ ein Fluor-, Chlor-, Brom- oder Iodatome.

Der Ausdruck „1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe“ kennzeichnet Reste organischer Verbindungen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Er umfasst neben den vorstehend schon genannten aromatischen und heteroaromatischen Gruppen u. a. Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Alkanoyl-, Alkoxycarbonylgruppen, Alkenylgruppen mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie Cycloalkoxy- und Cycloalkylthiogruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie heteroalipatische Gruppen, die neben Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen insbesondere Sauerstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Phosphoratome aufweisen. Dabei können die genannten Gruppen verzweigt oder nicht verzweigt sein.

Zu den bevorzugten Alkylgruppen gehören die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, 1-Butyl-, 2-Butyl-, 2-Methylpropyl-, tert.-Butylrest, Pentyl-, 2-Methylbutyl-, 1,1-Dimethylpropyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Nonyl-, 1-Decyl-, 2-Decyl-, Undecyl-, Dodecyl-, Pentadecyl- und die Eicosyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Cycloalkylgruppen gehören die Cyclopropyl-, Cyclobutyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und die Cyclooctyl-Gruppe, die gegebenenfalls mit verzweigten oder nicht verzweigten Alkylgruppen substituiert sind.

Zu den bevorzugten Alkenylgruppen gehören die Vinyl-, Allyl-, 2-Methyl-2-propen-, 2-Butenyl-, 2-Pentenyl-, 2-Decenyl- und die 2-Eicosenyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkinyllgruppen gehören die Ethinyl-, Propargyl-, 2-Methyl-2-propin, 2-Butinyl-, 2-Pentinyl- und die 2-Decinyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkanoylgruppen gehören die Formyl-, Acetyl-, Propionyl-, 2-Methylpropionyl-, Butyryl-, Valeroyl-, Pivaloyl-, Hexanoyl-, Decanoyl- und die Dodecanoyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkoxycarbonylgruppen gehören die Methoxycarbonyl-, Ethoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, tert.-Butoxycarbonyl- Gruppe, Hexyloxycarbonyl-, 2-Methylhexyloxycarbonyl-, Decyloxycarbonyl- oder Dodecyloxycarbonyl-Gruppe.

Zu den bevorzugten Alkoxygruppen gehören Alkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Alkylgruppen ist.

Zu den bevorzugten Cycloalkoxygruppen gehören Cycloalkoxygruppen, deren Kohlenwasserstoffrest eine der vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylgruppen ist.

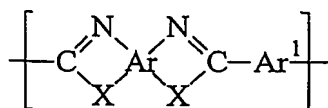
Zu den bevorzugten heteroaliphatischen Gruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Cycloalkylreste, in denen mindestens eine Kohlenstoff-Einheit durch O, S oder eine Gruppe NR^8 ersetzt ist und R^8 Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeutet.

Erfindungsgemäss ganz besonders bevorzugt werden verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, oder Alkoxygruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmässigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Cycloalkyl- bzw. Cycloalkoxygruppen mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 5 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Obwohl bei den vorstehend genannten Resten ein oder mehrere Wasserstoffatome durch die obengenannten Halogenatome, bevorzugt Chlor oder Fluor, Thiol- oder Hydroxygruppen sowie Gruppen der allgemeinen Formel NR^8R^9 und $\text{N}^+\text{R}^8\text{R}^9\text{R}^{10}$ ersetzt sein können, wobei die Reste R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkyl-, eine 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisende Alkoxy- oder eine Arylgruppe bedeuten, haben sich nicht substituierte Reste als besonders zweckmässig erwiesen.

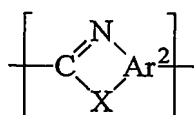
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist das Substitutionsmuster von Ar^1 beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar^1 ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen Ar , Ar^1 und Ar^2 leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Das erfindungsgemässe Polymer kann weiterhin auch wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel („Copolymer“)



(12)

oder/und.



(13)

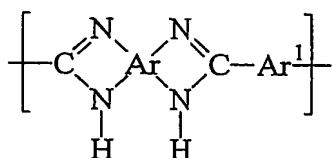
aufweisen.

Die Reste X sind ein Sauerstoffatom (Benzoxaleinheit), ein Schwefelatom (Benzthiazoleinheit) oder eine Aminogruppe (Benzimidazoleinheit), die eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Alkoxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe, als weiteren Rest tragen kann. Sofern im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymere mit wiederkehrenden Azoleinheiten der Form (12) eingesetzt werden, sind die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gemäss einer bevorzugten Ausführungsform gleich.

Obwohl ein erfindungsgemäss einsetzbares Polymer grundsätzlich unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen kann, werden weist es jedoch vorzugsweise nur gleiche wiederkehrende Einheiten auf, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

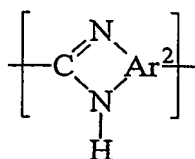
Gemäss einem besonderen Aspekt der vorliegenden Erfindung liegt das molare Phosphor zu Stickstoff-Verhältnis, das $n(\text{P})/n(\text{N})$ Verhältnis, gemessen mittels Elementaranalyse zwischen 0,02 bis 0,5, bevorzugt zwischen 0,05 bis 0,35 und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,07 bis 0,25, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die mit Phosphonatgruppen modifizierten Polyazole können durch ein Verfahren hergestellt werden, bei dem man in einem Schritt A) Polymere enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



(5)

oder



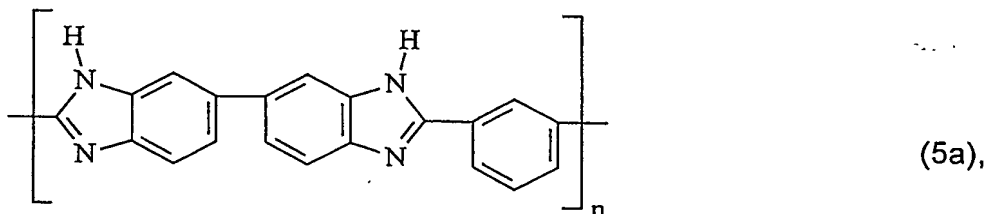
(6)

in einem Lösungsmittel löst.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Copolymer als Polymer enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten eingesetzt, das mindestens zwei Einheiten der Formel (5) und/oder (6) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Desweiteren können diese Copolymere auch Gruppen gemäß Formeln (12) und/oder (13) enthalten.

Die Anzahl der wiederkehrende Imidazoleinheiten (5) und/oder (6) im eingesetzten Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl grösser gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Imidazoleinheiten (5) und/oder (6).

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt verwendet. Ein Beispiel eines äusserst zweckmässigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (5a) wiedergegeben:



wobei n eine ganze Zahl grösser gleich 10, vorzugsweise grösser gleich 100 ist.

Lösungsmittel umfassen insbesondere polare organische Lösungsmittel, insbesondere N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, Dimethylsulfoxid und N-Methyl-2-Pyrrolidon, vorzugsweise N,N-Dimethylacetamid.

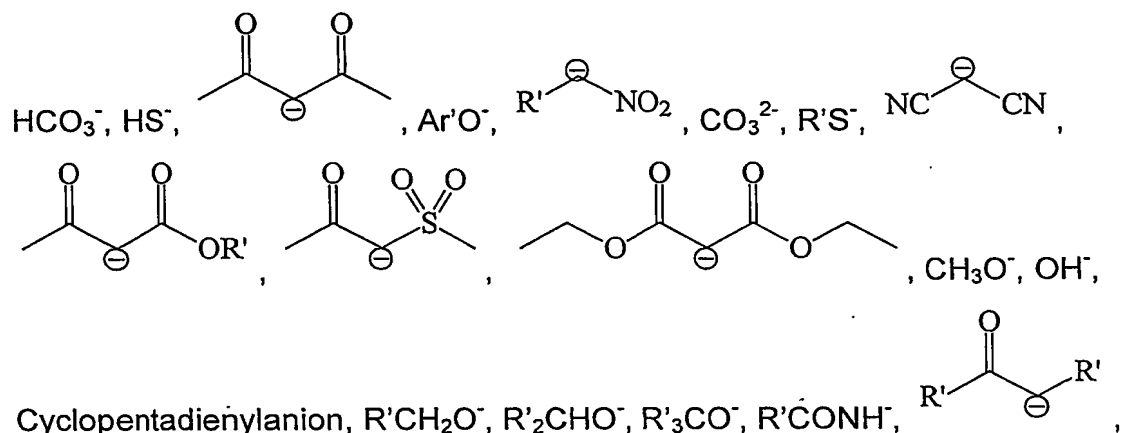
Bevorzugt weisen die Polyazole ein hohes Molekulargewicht auf. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese bevorzugt mindestens 1,0 dl/g und besonders bevorzugt mindestens 1,3 dl/g gemessen bei 25°C in DMAc, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Zur Messung der intrinsischen Viskosität werden 0,4 g des erfindungsgemässen Polyazol in 60 ml von 98% Schwefelsäure bei 80°C gelöst. Von dieser Lösung wird mit einem Ubbelohde Viskosimeter die intrinsische Viskosität bei 25°C mittels DIN 53728 ermittelt.

Die in Schritt A) erhaltene Reaktionsmischung wird in Schritt B) mittels einer Base eine Deprotonierung der aromatischen NH-Gruppen durchgeführt. Bevorzugten

Basen weisen bei 25°C einen pK_B -Wert kleiner oder gleich 5, insbesondere kleiner oder gleich 4, besonders bevorzugt kleiner oder gleich 2 auf.

Zu den erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzten Basen gehören u. a. NH_3 , R'_3N , $R'NH_2$ und R'_2NH sowie Salze der Anionen



$R'-O-C(=O)-R'^-$, $R'-CN^-$, $HC\equiv C^-$, Ar'_3C^- , Ar'_2CH^- , H^- , NH_2^- , $PhCH_2^-$, Allyl-Anion, Ph^- , $CH_2=CH^-$, $Cyclo-C_3H_5^-$, CH_3^- , $C_2H_5^-$, $(CH_3)_2CH^-$ und $(CH_3)_3C^-$. In diesem Zusammenhang bezeichnet R' einen 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisenden Alkyl- oder Cycloalkylrest. Ar' kennzeichnet einen Arylrest. Ph ist eine Phenylgruppe. Die genannten Salze weisen vorzugsweise Alkalimetallkationen, wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Cs^+ , Erdalkalimetallkationen, wie Be^{2+} , Mg^{2+} und Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , $^+N(CH_3)_4$, $^+N(C_2H_5)_4$, $^+N(C_3H_7)_4$, insbesondere Li^+ und Na^+ , als Gegenion auf. Als ganz besonders geeignet für die Deprotonierung haben sich Li_2CO_3 , LiH und NaH , insbesondere Li_2CO_3 , erwiesen.

Die einzusetzende Menge an Base richtet sich nach dem gewünschten Modifizierungsgrad des Polymers. Vorzugsweise werden 0,01 bis 5, zweckmässigerweise 0,1 bis 2,5, bevorzugt 0,7 bis 1,5, insbesondere 0,9 bis 1,1 mol-Äquivalente Base bezogen auf N-H Gruppen im Ausgangspolymer eingesetzt.

Vorzugsweise enthält die Polyazollösung vor der Umsetzung mit der Base nur einen geringen Wassergehalt. Gemäss einer besonderen Ausführungsform beträgt der Wassergehalt der Lösung 0,5 Gew.-% oder weniger, besonders bevorzugt 0,3 Gew.-% oder weniger.

Die Umsetzung des Polymers enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten mit der Base kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Reaktionstemperatur ist unkritisch. Im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° - 200°C , vorzugsweise 20° - 200°C und besonders bevorzugt 50° - 120°C , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Dauer der Umsetzung hängt von den zuvor beschriebenen Parametern ab. Üblicherweise zeigt sich eine deutliche Gasentwicklung bereits nach wenigen Minuten, ohne dass hierdurch eine Einschränkung erfolgen soll. Möchte man einen möglichst vollständige Deprotonierung erzielen, so wird teilweise eine längere Reaktionsdauer erforderlich sein, die im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden liegen kann. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen hat sich die Verwendung von Inertgas, insbesondere Stickstoff und Argon, ebenfalls besonders bewährt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Reaktionsmischung aus Schritt B) in einem weiteren Schritt C) mit mindestens einem Phosphonat der allgemeinen Formeln



und/oder



vorzugsweise einem Phosphonat der allgemeinen Formel (7), (8) und/oder (9) umgesetzt. Hierbei können die Phosphonate einzeln oder als Mischung eingesetzt werden.

Die Reste R^1 und R^2 kennzeichnen jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe.

Die Reste R^3 , R^4 und R^5 bezeichnen jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe sind. Zu den erfindungsgemäss besonders bevorzugten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Heteroarylgruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Reste, sofern sie 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmässigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen.

Dabei hat es sich als ganz besonders zweckdienlich erwiesen, dass wenigstens einer der Reste R^3 , R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom ist, vorzugsweise alle Reste R^3 , R^4 und R^5 ein Wasserstoffatom sind.

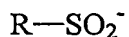
Die Reste R^6 und R^7 stellen jeweils unabhängig voneinander eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe dar.

Der Rest Y ist eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Alkoxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe sind. Zu den erfindungsgemäss besonders bevorzugten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Heteroarylgruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Reste, sofern sie 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmässigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Besonders bevorzugt stellt die Gruppe Y eine Gruppe mit 2 Kohlenstoffatomen dar.

Der Rest X ist eine Abgangsgruppe. Erfindungsgemäss bezeichnen Abgangsgruppen die Gruppierungen die im Zuge einer Substitutionsreaktion, im

vorliegenden Fall einer nukleophilen Substitutionsreaktion, abgespalten werden. Für weitere Details wird auf die Fachliteratur, beispielsweise auf March, Jerry Advanced organic chemistry, Wiley Interscience, 1985, insbesondere S. 179 verwiesen.

Bevorzugte Abgangsgruppen umfassen die folgenden Reste:
Halogenatome, vorzugsweise Chloratom, Bromatom und Iodatom,
Gruppen der allgemeinen Formel



wobei R ein, gegebenenfalls fluorierter, linearer oder verzweigter aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest oder ein gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest, vorzugsweise ein Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, CF₃, Phenyl oder para-Tosoyl ist,

Alkylsulfate, vorzugsweise Methylsulfat, Ethylsulfat,
Carboxylate, vorzugsweise Formiat, Acetat.

Dabei haben sich Chloratome, Bromatome und para-Tosoylsulfonate ganz besonders bewährt.

Der Index v stellt die Anzahl der Gruppen Z dar, die an die Gruppe Y geknüpft sind, und ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, vorzugsweise 1.

Der Rest Y' ist eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoff aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl-, Cycloalkyl-, oder Alkoxygruppe oder eine gegebenenfalls substituierte Aryl- oder Heteroarylgruppe sind. Zu den erfindungsgemäss besonders bevorzugten Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Heteroarylgruppen gehören die vorstehend genannten bevorzugten Reste, sofern sie 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 12, zweckmässigerweise 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen.

Erfindungsgemäss ganz besonders zweckmässige Phosphonate werden durch die Formeln (7a) und (8a) wiedergegeben:



m bezeichnet eine ganze Zahl zwischen 0 bis 11, also 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 und 11, vorzugsweise zwischen 1 bis 6, zweckmässigerweise zwischen 2 und 4, insbesondere 2.

Die Menge an Phosphonat richtet sich nach dem gewünschten Modifizierungsgrad. Vorzugsweise werden 0,01 bis 5, zweckmässigerweise 0,1 bis 2,5, bevorzugt 0,7 bis 1,5, insbesondere 0,9 bis 1,1 mol-Äquivalente Phosphonat bezogen auf N-H Gruppen im Ausgangspolymer eingesetzt.

Die zur Herstellung der Polymere verwendbaren Phosphonate sind dem Fachmann bekannt.

Die Umsetzung des deprotonierten Polymers enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten mit dem Phosphonat kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Reaktionstemperatur ist unkritisch. Im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° bis 200°C , vorzugsweise 20° bis 200°C und besonders bevorzugt 50° - 120°C , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Dauer der Umsetzung hängt von den zuvor beschriebenen Parametern ab. Im Allgemeinen wird die Reaktion nach einer Dauer im Bereich von 2 bis 48 Stunden abgeschlossen sein.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen hat sich die Verwendung von Inertgas, insbesondere Stickstoff und Argon, ebenfalls besonders bewährt.

Zur Herstellung von mit Phosphonsäuregruppen modifizierten Polyazolen kann die Reaktionsmischung aus Schritt C) mit einer Säure angesäuert werden. Geeignete Säuren weisen bei 25°C vorzugsweise einen pK_S -Wert kleiner 6, insbesondere kleiner 5, besonders bevorzugt kleiner 4 auf. Dabei bezeichnet der pK_S -Wert den negativen dekadischen Logarithmus der Säurekonstante in Wasser.

Zu den erfindungsgemäss besonders bevorzugt eingesetzten Säuren gehören u. a. HF-SBF_5 , HClO_4 , HI , H_2SO_4 , HBr , HCl , $\text{Ar}'\text{SO}_3\text{H}$, worin Ar' einen Arylrest kennzeichnet, $\text{CH}(\text{CN})_3$, HNO_3 , HF , HNO_2 , $\text{R}'\text{COOH}$, worin R' einen Alkyl- oder Cycloalkylrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen bezeichnet, HCOCH_2COH , H_2CO_3 , H_2SO_4 und H_3PO_4 .

Das Ansäuern der Reaktionsmischung aus Schritt B) kann bei Normaldruck, Unter- od. Überdruck durchgeführt werden. Auch die Reaktionstemperatur ist unkritisch. Im allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° - 200°C , vorzugsweise 20° - 200°C

und besonders bevorzugt 25° - 50°C, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die Dauer der Umsetzung hängt von den zuvor beschriebenen Parametern ab. Eine vollständige Umsetzung wird im allgemeinen nach einer Reaktionsdauer im Bereich von 10 Minuten bis 48 Stunden erzielt.

Die Struktur der modifizierten Polyazole ist dem Fachmann offensichtlich. Beispielsweise erfolgt für den Fall, dass ein Phosphonat der allgemeinen Formel (9) eingesetzt wird, die Addition des deprotonierten Polymers im allgemeinen an dem Kohlenstoffatom der Doppelbindung, welcher die Reste R³ und R⁴ trägt. Die Umsetzung eines Polymers mit wiederkehrenden Imidazoleinheiten der Formel (6) führt daher üblicherweise zu einem Polymer mit wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



Demgegenüber bedingt die Verwendung eines Phosphonats der allgemeinen Formel (8) in der Regel die Addition an die Doppelbindung in umgekehrter Richtung. Die Umsetzung eines Polymers mit wiederkehrenden Imidazoleinheiten der Formel (6) führt daher üblicherweise zu einem Polymer mit wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



Die Isolation des Phosphonsäuregruppen-haltigen Polymers enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel (1) und/oder (2) kann auf an sich bekannte Weise erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird es durch Abdampfen des Lösungsmittels bei Normal-,

Unter- oder Überdruck isoliert. Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird es durch Ausfällen in ein Nichtlösungsmittel, vorzugsweise Wasser, Alkohol oder Mischungen derselben, welches in einem geeigneten Überschuss vorgelegt wird, isoliert.

Weiterhin weist das erfindungsgemässe Polymer eine gute Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln auf. Dies ist für die weitere Verarbeitung von grossem Vorteil, weil es auch aus Lösung weiterverarbeitet werden kann. Vorzugsweise beträgt die Löslichkeit des Phosphonsäuregruppen-haltigen Polymer bei 100°C in N,N-Dimethylacetamid mindestens 0,1 g, zweckmässigerweise mindestens 1 g, insbesondere mindestens 5 g, jeweils bezogen auf 100 g Lösung.

Zur weiteren Erhöhung der Leitfähigkeit kann das erfindungsgemässe Phosphonsäuregruppen-haltige Polymer zweckmässigerweise dotiert werden. Durch die Dotierung, d. h. durch die Gegenwart von Dotierungsmitteln im Polymer, wird die Protonenleitfähigkeit im Vergleich mit dem nicht dotierten Polymer erhöht. Dotierungsmittel für die erfindungsgemässen Polymere sind Säuren, vorzugsweise anorganische Säuren. Säuren umfassen in diesem Zusammenhang alle bekannten Lewis- und Brønsted-Säuren, vorzugsweise anorganische Lewis- und Brønsted-Säuren. Weiterhin ist auch der Einsatz von Polysäuren möglich, insbesondere Isopolysäuren und Heteropolysäuren sowie von Mischungen verschiedener Säuren.

Über den Dotierungsgrad kann die Leitfähigkeit des erfindungsgemässen Polymers beeinflusst werden. Dabei nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Konzentration an Dotierungsmittel solange zu, bis ein maximaler Wert erreicht ist. Erfindungsgemäss wird der Dotierungsgrad angegeben als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist ein Dotierungsgrad zwischen 3 und 30, insbesondere zwischen 5 und 18, bevorzugt.

Erfindungsgemäss besonders bevorzugte Dotierungsmittel sind Schwefelsäure und Phosphorsäure. Ein ganz besonders bevorzugtes Dotierungsmittel ist Phosphorsäure (H_3PO_4). Diese Säure kann in einer Konzentration kleiner oder gleich 85 Gew.-%, vorzugsweise in einem Bereich von 30 bis 83 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Bereich von 50 bis 80 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt in einem Bereich von 60 bis 75 Gew.-% eingesetzt werden.

Konventionellen Polyazolfolien werden üblich mit einer mindestens 85 Gew.-%igen Phosphorsäure dotiert. Problematisch ist jedoch, dass eine derartig hoch konzentrierte Phosphorsäure zu einer Abnahme der mechanischen Stabilität der

Membran führen kann, so dass diese Membran in einer Brennstoffzelle vorzeitig versagt.

Es wurde jedoch überraschend gefunden, dass mit Phosphonsäure modifiziertes Polyazol ein wesentlich besseres Quellverhalten zeigt als konventionelles Polyazol, wobei die Quellung mit zunehmenden molaren P/N-Verhältnis ansteigt.

Besonders bevorzugt wird das mit Phosphonsäuregruppen modifizierte Polyazol als Ionomer eingesetzt. Das Ionomer wird insbesondere zur Behandlung der mit einem Katalysator dotierten Elektrode eingesetzt. Geeignete Katalysatoren umfassen unter anderem Edelmetalle, wie Platin und/oder Ruthenium. Durch die Verwendung eines erfindungsgemässen Ionomers wird der Kontakt von Katalysator PEM verbessert und die Leistungsfähigkeit sowie die Langzeitstabilität der Brennstoffzelle überraschend erhöht.

Des Weiteren eignet sich ein mit Phosphonsäuregruppen modifiziertes Polyazol insbesondere zur Herstellung von Membranen für Hochtemperaturbrennstoffzellen. Hierfür werden insbesondere Polyazole eingesetzt, deren molares P/N-Verhältnis im Bereich von 0,02 bis 0,25, vorzugsweise 0,05 bis 0,21, insbesondere bevorzugt 0,07 bis 0,17 liegt. Überraschend wurde gefunden, dass ein derartiges Polyazol nach einer Dotierung mit Phosphorsäure, die eine Konzentration in den zuvor genannten Bereichen aufweist, eine sehr hohe Leitfähigkeit bei relativ hoher Stabilität zeigt, so dass dotierte Polyazolfolien hervorragend in Brennstoffzellen als Membran eingesetzt werden können.

Aufgrund seines Eigenschaftsprofils eignet sich das erfindungsgemässe Polymer auch als Beschichtung auf eine bekannte Polyelektrolytmembran aufgebracht werden oder zusammen mit bekannten Polymeren, insbesondere von Polyazolen, als Blend zur Herstellung von Polyelektrolytmembranen dienen. Eine herkömmliche Polyelektrolytmembran kann sowohl einseitig als auch beidseitig mit einer Schicht aus modifizierten Polyazolen versehen werden, wobei die Dicke einer Polyazolbeschichtung im allgemeinen im Bereich von 5 bis 30 μm , vorzugsweise 10 bis 25 μm liegt. Die Dicke der Polyelektrolytmembran liegt im allgemeinen im Bereich von 5 μm bis 2000 μm , vorzugsweise 10 μm bis 1000 μm , besonders bevorzugt 30 μm bis 200 μm , ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens ein erfindungsgemässes Phosphonsäuregruppen-haltiges Polymer aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die

Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US 4,191,618, US 4,212,714 und US 4,333,805 verwiesen, auf deren Offenbarung im Rahmen dieser Anmeldung explizit Bezug genommen wird.

Zu möglichen Einsatzgebieten des erfindungsgemässen Phosphonsäuregruppenhaltigen Polymers gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemässe Polymer in Brennstoffzellen eingesetzt.

Dementsprechend sind auch Brennstoffzellen Gegenstand der vorliegenden Erfindung, die die erfindungsgemäss modifizierten Polyazole enthalten.

Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiele eingehender erläutert, ohne dass die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$IEC = V_1 \cdot 300 / m_0$$

Die Quellung von Membranen wird berechnet als Flächenzunahme nach der Dotierung mit Säure.

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines Ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die

Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

Allgemeine Vorschrift zur Phosphorierung von PBI:

80 g einer 15%igen Polybenzimidazolösung in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurden langsam auf 80°C erhitzt und mit DMAc bis auf 350 ml verdünnt.

Weiterhin wurden 2,1 Äquivalente pro Elementeinheit der entsprechenden Base, z.B. 11,2 g K_2CO_3 für Beispiel 3, zugefügt, wodurch sich die Lösung tiefrot verfärbte. Der Ansatz wurde 3 Stunden bei 80° C gerührt. Danach wurden zwei Äquivalente pro Elementeinheit 2-Bromoethylphosphonat (19,0 g) durch einen Tropftrichter zum Reaktionsgemisch getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 60h bei 85° C gerührt. Nach Ansäuern wurde das Reaktionsgemisch in drei Liter Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1) gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, ausgiebig mit Wasser und Methanol gewaschen und getrocknet. Das Polymer wurde in DMAc gelöst, in Methanol umgefällt und im Vakuum für mindestens 24 Stunden getrocknet.

Probe	Base	Reaktionszeit [h]	n(P)/n(N)
1	K_2CO_3	36	0,065
2	K_2CO_3	50	0,1
3	K_2CO_3	60	0,155
4	NaH	48	0,205
5	NaH	60	0,255
6	NaH	72	0,28
7	K_2CO_3	72	0,245

Eigenschaften von Proben 1-5 nach Dotierung in 85%-iger H_3PO_4 :

Probe	n(P)/n(N)	Quellung in 85% H_3PO_4	IEC [meq/g]
1	0,065	24%	112,41
2	0,1	110%	205,14
3	0,155	nicht messbar	245,7
4	0,205	nicht messbar	356,6
5	0,255	nicht messbar	Probe ist aufgelöst

Leitfähigkeitsergebnisse Probe 3 nach Dotierung mit unterschiedlichen H_3PO_4 -Konzentrationen:

	50% H_3PO_4	60% H_3PO_4	70% H_3PO_4	80% H_3PO_4
Temp. [°C]	Leitfähigkeit [S/cm]	Leitfähigkeit [S/cm]	Leitfähigkeit [S/cm]	Leitfähigkeit [S/cm]
25	0,0016	0,0033	0,016	0,084
40	0,0005	0,0008	0,008	0,056
60	0,0004	0,0009	0,007	0,045
80	0,0008	0,0017	0,010	0,051
100	0,0016	0,0037	0,018	0,064
120	0,0034	0,0075	0,029	0,077
140	0,0062	0,0122	0,034	0,080

Vergleichsbeispiele gemäss Rikukawa et al.:

A.) Modelreaktionen

A.1) Modelreaktion 1

Zu 25 ml einer Lösung von 0,44 g (2,3 mmol) 2-Phenyl-benzimidazol in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurden 20 mg (2,4 mmol) LiH zugegeben. Der Ansatz wurde auf 85° C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurden 0,36 g 2-Chloroethyl-phosphonat (90 %, Aldrich) und 0,32 ml Triethylamin (gelöst in 25 ml DMAc) bei 25°C über 30 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 200 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 80%. Im FD-Massenspektrum wurde ein Hauptpeak bei 366,7 g/mol gefunden, wohingegen das erwartete Produkt ein Molekulargewicht von 302 g/mol hat. Eine Untersuchung des Wasserfiltrats blieb ebenfalls erfolglos.

A.2) Modelreaktion 2

Zu 25 ml einer Lösung von 0,55 g (2,8 mmol) 2-Phenyl-benzimidazol in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurden 40 mg (4,8 mmol) LiH zugegeben. Der Ansatz wurde auf 85° C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurden 0,54 g 2-Chloroethyl-phosphonat (90 %, Aldrich) und 1 ml Triethylamin (gelöst in 25 ml DMAc) bei 25°C über 30 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 200 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 85%. Im FD-Massenspektrum wurde ein Hauptpeak kein Peak bei 302 g/mol gefunden. Das ^1H -NMR Spektrum deutet darauf hin, dass es sich bei dem Feststoff um die Ausgangskomponente 2-Phenyl-benzimidazol handelt.

A.3) Modelreaktion 3

Zu 25 ml einer Lösung von 0,51 g (2,6 mmol) 2-Phenyl-benzimidazol in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurden 130 mg (3,25 mmol) NaH (60% in Öl dispergiert) zugegeben. Der Ansatz wurde auf 85° C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wurden 0,44 g 2-Chloroethyl-phosphonat (90 %, Aldrich) und 1 ml Triethylamin (gelöst in 25 ml DMAc) bei 25°C über 30 Minuten zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann auf 200 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 74%. Im FD-Massenspektrum wurde ein Hauptpeak kein Peak bei 302 g/mol gefunden. Eine Untersuchung des Wasserfiltrats blieb ebenfalls erfolglos.

A.4) Modelreaktion 4

Zu 25 ml einer Lösung von 0,41 g (2,1 mmol) 2-Phenyl-benzimidazol in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurden 3 ml Triethylamin bei 25°C über 30 Minuten zugegeben. Der Ansatz wurde auf 50° C erwärmt. Durch einen Tropftrichter wurden dann 0,36 g (2,2 mmol) 2-Chloroethyl-phosphonat (90 %, Aldrich) zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde 24 Stunden bei 50°C gerührt und dann auf 200 ml Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute betrug 85%. Im FD-Massenspektrum wurde ein Hauptpeak kein Peak bei 302 g/mol gefunden. Eine Untersuchung des Wasserfiltrats blieb ebenfalls erfolglos.

B.) Polymeranaloge Umsetzung

20 g einer 15%igen Polybenzimidazol-Lösung in N,N-Dimethylacetamid (DMAc) wurden langsam auf 85°C erhitzt und mit 25 ml DMAc verdünnt. Weiterhin wurden 80 mg LiH zugefügt, wodurch sich die Lösung tiefrot verfärbte. Der Ansatz wurde 3 Stunden bei 85° C gerührt. Danach wurden 3,12 g 2-Chloroethyl-phosphonat (gelöst in 25 ml DMAc, 2,0 Äquivalente pro Wiederholungseinheit) und 3,0 ml Triethylamin durch einen Tropftrichter zum Reaktionsgemisch zutropft. Das Reaktionsgemisch wurde 48 Stunden bei 25° C gerührt. Nach Ansäuern wurde das Reaktionsgemisch in 1 l Wasser/Ethanol-Gemisch (1:1) gegossen. Der dunkelbraune Niederschlag wurde abfiltriert, ausgiebig mit Aceton und Ethanol gewaschen und im Vakuum bei 60°C für 48 Stunden getrocknet.

Ausbeute: 3,7 g (53 % der Theorie)

Löslichkeit: unlöslich in DMSO, nur in konzentrierter Schwefelsäure löslich

Modifizierungsgrad $n(P)/n(N)$: 0,25 (4g wurden erhalten)

Patentansprüche:

1. Funktionalisiertes Polyazol enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



und/ oder



und/ oder



und/ oder



wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

v eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist und

Z eine Gruppe der allgemeinen Formel



oder



ist,

worin R^1 und R^2 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyazol in organischen Lösungsmitteln löslich ist.

2. Funktionalisiertes Polyazol enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



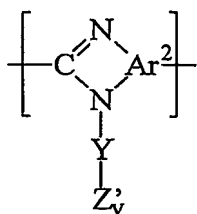
und/ oder



und/ oder



und/ oder



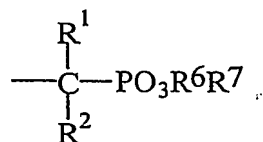
(2'),

wobei die Reste Ar, Ar¹ und Ar² vier-, zwei- bzw. dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen sind,

Y eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,

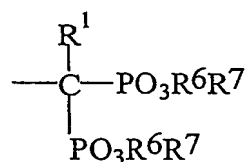
v eine ganze Zahl zwischen 1 und 10 ist und

Z' eine Gruppe der allgemeinen Formel



(3')

oder

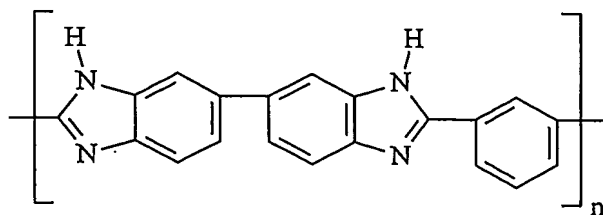


(4')

ist,

worin R¹ und R² jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind und R⁶ und R⁷ jeweils unabhängig voneinander eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind.

3. Polyazol gemäss Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer wiederkehrende Benzimidazoleinheiten gemäss der folgenden Formel (5a) enthält:

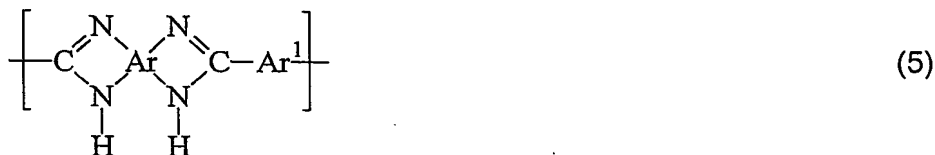


(5a),

wobei n eine ganze Zahl grösser gleich 10 ist.

4. Polyazol gemäss einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einer Säure dotiert ist.

5. Polyazol gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Dotierungsgrad zwischen 3 und 15 beträgt.
6. Polyazol gemäss einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe Y einen Rest mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen darstellt.
7. Polyazol gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ein molares Phosphor zu Stickstoff-Verhältnis, P/N, zwischen 0,02 bis 0,5 aufweist.
8. Verfahren zur Herstellung von funktionalisierten Polyazolen gemäss einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - A) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Imidazoleinheiten der allgemeinen Formel



und/oder



in einem Lösungsmittel löst,

- B) diese Lösung mit einer Base umsetzt und auf diese Weise deprotoniert,
- C) die Lösung aus Schritt B) mit mindestens einem Phosphonat der allgemeinen Formeln





und/oder



wobei R^3 , R^4 und R^5 jeweils unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom oder 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind,
 R^6 und R^7 jeweils unabhängig voneinander eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe sind,
 X eine Abgangsgruppe ist und
 Y' eine Bindung oder eine 1 bis 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe ist,
 umgesetzt.

9. Verfahren gemäss Anspruch 8 zur Herstellung von funktionalisierten Polyazolen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus C) resultierende Lösung mit einer Säure ansäuert.
10. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt A) eine Base mit einem pK_B -Wert kleiner 7, vorzugsweise kleiner 6, insbesondere kleiner 5 einsetzt.
11. Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Phosphonate der allgemeinen Formeln



worin m eine ganze Zahl zwischen 0 und 11 ist und die Reste X , R^6 und R^7 die zuvor genannte Bedeutung haben, als Phosphonat in Schritt B) einsetzt.

12. Polyazol erhältlich gemäß einem Verfahren nach Anspruch 9.
13. Polymer-Elektrolyt-Membran beschichtet mit Polyazolen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7 sowie 12.
14. Polymer-Elektrolyt-Membran enthaltend Polyazole gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7 sowie 12.
15. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend eine Polymer-Elektrolyt-Membran nach Anspruch 13 oder 14.
16. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend Ionomere auf Basis von Polyazolen gemäß mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7 sowie 12.
17. Brennstoffzelle enthaltend eine Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 15 oder 16.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/07020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G73/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
------------	--	-----------------------

X	US 5 599 639 A (OGATA NAOYA ET AL) 4 February 1997 (1997-02-04) claims 1,9 column 2, line 45 - line 57 example 3 <div style="text-align: center;">-----</div>	1-17
---	--	------

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 October 2003

Date of mailing of the international search report

21/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/07020

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5599639	A	04-02-1997	JP	9073908 A	18-03-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktonzeichen

PCT/EP 03/07020

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G73/18

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 599 639 A (OGATA NAOYA ET AL) 4. Februar 1997 (1997-02-04) Ansprüche 1,9 Spalte 2, Zeile 45 - Zeile 57 Beispiel 3 -----	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Oktober 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

21/10/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/07020

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5599639 A	04-02-1997	JP 9073908 A	18-03-1997